CHLORKRESOLE

UND IHRE

OXYDATIONSPRODUCTE MITTELST CHROMSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HUGO SCHWEITZER

AUS

PITSCHEN IN OBERSCHLESIEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seiner teuren Mutter

in dankbarer Liebe gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0161

Die Kenntnisse über Chlorproducte der Kresole waren bis zur neusten Zeit sehr dürftig: Die erste Einwirkung von Chlor auf Kresol beschreibt Rad (Ann. Chem. Pharm. CLI 173); er erhielt bei seinen Versuchen theerartige Massen, aus denen es ihm nicht gelang, ein Chlorproduct zu gewinnen. Später setzte Biedermann (Berl. Ber. VI. 325) diese Versuche fort und erhielt einen bei 56° C. (uncorr.) schmelzenden in weissen Nadeln krystallisierenden Körper, den er der Analyse nach als Monochlorkresol ansprach.

Erst den Arbeiten von Claus und Riemann (Berl. Ber. XVI. 1598 ff.) gelang es, die Kenntnisse über die Einwirkung von Chlor auf Kresol zu erweitern. Durch zweckmässiges Chlorieren und durch Destillation der gechlorten Producte mit Wasserdämpfen wurden aus drei verschiedenen käuflichen Kresolen drei neue Chlorproducte erhalten.

Das Eine derselben krystallisiert in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 39° C. (uncorr.) und leitet sich vom Parakresol ab. Das Zweite, welches sich dem ersten dem Aussehen nach ganz ähnlich verhält, hat einen Schmelzpunkt von 55° C. (uncorr.) und deriviert von einem Kresol, das sehr reich an Orthokresol war. Während ein drittes, vom

Schmelzpunkt 39° C. (uncorr.), das Chlorproduct aus einem Gemenge der beiden Isomeren ist, in dem Parakresol in vorherrschender Menge vorhanden war.

Alle drei Chlorderivate sind Dichlorkresole.

Wider Erwarten hatten bei der Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Kresol die beiden Chlor-Atome nicht Wasserstoff der Seitenkette, sondern solchen des Benzolkernes substituiert: Ein Umstand, der an der äusserst geringen Reactionsfähigkeit der erhaltenen Körper erkannt wurde.

Bei der Oxydation der Dichlorkresole, die sich vom Orthokresol herleiten, mittelst Chromsäure in Eisessiglösung entstand statt Dichlortoluchinon das dreifach gechlorte Toluchinon. Diesen merkwürdigen Vorgang erklärte sich Riemann (Inaug.-Disser. Frbg. 1882) durch die Annahme, dass das Dichlorparakresol, welches in Spuren dem Dichlororthokresol anhaftete, bei der Oxydation vollständig zerstört werde, und dass das dadurch freiwerdende Chlor das letzte Benzol-Wasserstoffatom im Dichlortoluchinon substituiere.

Ich sollte zunächst näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaction gewinnen, dann einige Widersprüche lösen, die sich zwischen den Beobachtungen Riemanns und denen von Southworth*) und Borgmann**), betreffs Eigenschaften des Dichlor- und Trichlortoluhydrochinon, gezeigt hatten: Die Hauptaufgaben meiner Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus übernommen hatte,

*) Jahresber. f. 1873, 592.

**) Lieb. Ann. 152, 248. Jahresber. f. 1869, 459

waren die Chlorierungsversuche mit chemisch reinem Ortho- und Metakresol.

I. Dichlororthokresol.

Das Dichlororthokresol vom Schmelzpunkt 55° C. (uncorr.), wie es Riemann aus einem käuflichen Kresol (bezogen aus der Kahlbaum'schen Fabrik) dargestellt hatte, war noch verunreinigt mit Dichlorparakresol, welches die Bildung von äusserst geringen Mengen von Dichlorparaoxybenzoësäure bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessiglösung verursachte. Um nun das Chlorproduct der reinen Orthoverbindung darzustellen, stellte ich mir dieselbe aus Orthotoluidin dar.

Das angewandte Orthotoluidin war ein hellgelbes Oel, das zuerst auf seine vollständige Reinheit geprüft werden musste, da sich sehr häufig in ihm Spuren von Paratoluidin finden. Nach den Erfahrungen von Ihle (Journ. f. pract. Ch. XIV. 449) hat man für die Reinheit des Orthotoluidins als Kriterium den Schmelzpunkt der Acetverbindung.

Paraacettoluidid schmilzt bei 145° C. (uncorr.),
Orthoacettoluidid „ „ 106° C. (uncorr.).

Es wurde also eine kleine Probe des Toluidins mit Acetylchlorid versetzt, die gebildete Acetverbindung aus Wasser umkrystallisiert und nach dem Trocknen der Schmelzpunkt bestimmt. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Acetverbindung genau bei 106° C. (uncorr.), wodurch die Reinheit des Orthotoluidin zur Genüge erwiesen war.

Das Orthokresol wurde daraus über die Diazoverbindung dargestellt. 15 Teile Orthotoluidin

wurden mit 500 Teilen Wasser, dem man vorher 15 Teile conc. Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. zugesetzt hatte, vermischt, das gebildete schwefelsaure Toluidin in Wasser gelöst und alsdann in der Kälte eine wässrige Lösung von 10 Teilen salpetrigsauren Natriums zugesetzt. (1 Molekül Toluidin, 1 Molekül Schwefelsäure, 1 Molekül salpetrigsaures Natrium.) Die Flüssigkeit wurde hierauf zum Sieden erhitzt, und unter lebhafter Stickstoffentwickelung schied sich das gebildete Orthokresol aus. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen. (Tiemann u. Schotten, Berl. Ber. XI. 768 Ihle. Journ. f. pract. Ch. XIV. 451.)

Das bei 187—189° C. (uncorr.) bei fractionierter Destillation mit dem Linnemann'schen Aufsatze übergehende Oel war hellgelb und erstarrte in weissen Nadeln, die sich am Lichte gelb färben und bei 30—31° C. (uncorr.) schmelzen. Die Chlorierung dieses Körpers nahm ich so vor, wie sie Riemann gelehrt hatte. In einen sehr geräumigen Kolben (4—5 l. Inhalt für 100 Gr. Kresol), in dem das Kresol zum Sieden erhitzt wurde, wurde ein starker Strom gut getrocknetes Chlorgas geleitet, so dass letzteres nur mit Kresoldämpfen in Berührung kam. Durch die Anwendung sehr grosser Kolben bewirkte ich, dass die Dauer der Operation verkürzt wurde, indem nämlich in Folge der grossen Oberfläche, welche das Kresol bot, stets grössere Mengen zum Sieden gebracht werden konnten und so schneller in Berührung mit Chlor kamen. Durch die kürzere

Dauer der Chlorierung wurde dann wieder das starke Verkohlen verhindert. Die Ausbeuten, die ich so erlangte, waren sehr gute. 100 Gr. Kresol lieferten bei gut geleiteter Operation ca. 100 Gr. mit Wasserdämpfen übergehendes Chlorproduct.

Das durch Destillation im Dampfstrome mehrmals gereinigte Dichlororthokresol zeigte den Schmelzpunkt 54° C. (uncorr.) (im Wasserbade). Es bildet weisse, schöne Nadeln, die sehr gut sublimieren, stark und unangenehm riechen. In kaltem Wasser ist es etwas löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst es sich sehr leicht, ebenso in Chloroform, Benzol und Petroleumäther.

Die Chlorbestimmung, ausgeführt durch Glühen der Substanz mit Kalk, gab folgende Zahlen:

0,3528 Gr. Substanz gaben:
0,5608 Gr. Ag Cl = 0,1301 Gr. Cl = 39,8 % Cl.
Berechnet: 40,1 % Cl.

Es bildet, wie Riemann schon abgegeben hat, kein krystallisierendes Ammoniumsalz und enthält die beiden Chloratome am Benzolkern.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

40 Gr. Dichlororthokresol, in wenig Eisessig gelöst, wurden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, auf dem Wasserbade erhitzt. Aus einem Scheidetrichter wurden tropfenweise 32 Gr. Chromsäure in Eisessig gelöst zugesetzt. Die klar grün gefärbte Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt. Es fiel eine dunkelbraune, harzige Masse aus, die der Destillation

mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Dabei gingen glänzende, goldgelbe Blätter über, die durch wiederholte Destillation im Dampfstrom gereinigt wurden. In heissem Alkohole war die Krystallmasse sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde diejenige Krystallisationsfraction gebracht, die am leichtesten in Alkohol löslich war. Eine Chlorbestimmung, durch Glühen der Substanz mit Kalk ausgeführt, gab folgendes Resultat:

0,1877 Gr. Substanz lieferten:
0,3213 Gr. AgCl = 0,0735 Gr. Cl. = 42,4 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon 37,17 % Cl.
„ „ Trichlortoluchinon 47,22 % Cl.

Offenbar ist also ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon entstanden, aus dem jedoch durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol Trichlortoluchinon, welches darin sehr schwer lösslich ist, rein hergestellt werden kann. Riemann hatte nur Trichlortoluchinon gefunden: Dies erklärt sich daraus, dass er das mit Wasserdämpfen übergegangene Product aus heissem Alkohol umkrystallisierte und, indem er nur das direct Ausgeschiedene in Betracht zog, das gelöst gebliebene Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon weggeschafft hatte. Jedenfalls steht die Thatsache fest, dass sich ein dreifach gechlortes Toluchinon unter diesen Umständen gebildet hatte, und da das oxydierte Dichlororthokresol vollständig frei von Dichlorparakresol war, kann die Erklärung Riemann's für diese auffallende Reaction in unserem Falle nicht zutreffend sein. Es lag jetzt die Annahme nahe, dass durch Chromsäure

in Eisessiglösung ein Teil des Dichlororthokresols vollständig zerstört würde, und dass das dabei freiwerdende Chlor, welches sich mit Chromsäure zu Chlorchromsäure verbindet, in Form dieses energisch chlorierenden Reagens die höhere Chlorierung verursacht.

Wenn dem so ist, dann muss, sobald man auf irgend eine Weise die Bildung der Chlorchromsäure verhindert, die Reaction glatt verlaufen und sich als Oxydationsproduct nur Dichlortoluchinon bilden.

Die oxydierenden Wirkungen der Chromsäure in Eisessig sind dieselben wie die des Chromsäuregemisches. Da es aber wahrscheinlich war, dass das Wasser, welches zur Verdünnung der Schwefelsäure in der Chromsäuremischung vorhanden ist, das freiwerdende Chlor unschädlich machen würde und seine Verbindung mit der Chromsäure verhindern würde, so wurden Oxydationsversuche mit dem Chromsäuregemisch angestellt.

Oxydation mit dem Chromsäuregemisch.

30 Gr. Dichlororthokresol und 37 Gr. doppelchromsaures Kalium wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit sehr viel Wasser übergossen, dem 50 Gr. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht zugesetzt waren. Die Flüssigkeit wurde auf dem Luftbade im Kochen erhalten, bis sie sich klar grün gefärbt hatte. Nach dem Erkalten, wobei sich in dem Halse des Kolbens und in dem Kühlrohre lange gelbe Nadeln angesetzt hatten, wurde die Flüssigkeit filtriert. Auf dem Filter blieb eine gelbe Krystallmasse zurück, die der Destillation

mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Es gingen gelbe, glänzende Krystalle über, die sich in heissem Alkohol leicht lösten. Bei langsamem Verdunsten desselben krystallisierten lange, gelbe Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) hatten. Diese Nadeln wurden durch Sublimation gereinigt und zur Analyse gebracht. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Silberspirale lieferte:

I. 0,2712 Gr. Substanz

0,5309 Gr. CO_2 = 0,1448 Gr. C = 53,4 % C.

0,0781 Gr. H_2O = 0,0087 Gr. H = 3,2 % H.

II. 0,2072 Gr. Substanz

0,4070 Gr. CO_2 = 0,1110 Gr. C = 53,58 % C.

0,0648 Gr. H_2O = 0,0072 Gr. H = 3,4 % H.

Die Chlorbestimmung, ausgeführt durch Glühen der Substanz mit Kalk, gab folgendes Resultat:

I. 0,3626 Gr. Substanz

0,3325 Gr. Ag Cl = 0,0822 Gr. Cl = 22,6 % Cl.

II. 0,4776 Gr. Substanz

0,4383 Gr. Ag Cl = 0,1084 Gr. Cl = 22,6 % Cl.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel eines Monochlortoluchinons, für dessen Zusammensetzung die Berechnung folgende Zahlen giebt:

C_7 = 53,67 % C

H_5 = 3,19 % H

Cl = 22,68 % Cl

O_2 = 20,46 % O.

Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch muss sehr vorsichtig vorgegangen werden. Vor allen Dingen darf nicht zu stark und nicht zu lange erhitzt werden. Es darf auch kein

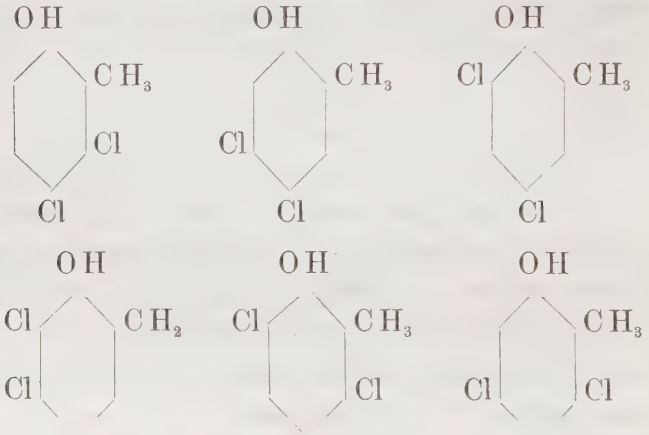
Ueberschuss an Schwefelsäure zugesetzt werden, da sich sonst sehr viel von einem rothen schmierigen Oele bildet und wenig Chinon.

Mit dieser Bildung eines **Monochlortoluchinons** ist nachgewiesen, dass im Dichlororthokresol ein Atom Chlor zur Hydroxylgruppe in der Parastellung steht und durch ein bei der Oxydation eintretendes Atom Sauerstoff aus seiner Stellung verdrängt wird. Dies freigewordene Chloratom ist durch die Anwesenheit von Wasser verhindert, sich mit Chromsäure zu verbinden und daher findet bei der Oxydation mit der Chromsäuremischung **keine höhere** Chlorierung statt. Das Entstehen des Monochlortoluchinons giebt uns daher auch den besten Aufschluss über die Bildung des Trichlortoluchinons bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Es ist danach ganz zweifellos, dass sich Trichlortoluchinon aus zuerst gebildetem Monochlortoluchinon durch höhere Chlorierung mittelst Chlorchromsäure, deren Bildung in Folge der Abwesenheit von Wasser bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ermöglicht wird, gebildet hat.

Uebrigens sprechen auch noch andere Umstände für die Richtigkeit dieser Auffassung der Reaction: Vor allen Dingen ist die Ausbeute von Chinon bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig äusserst gering. Die aus der grünen Oxydationsflüssigkeit durch viel Wasser gefällte Masse ist dunkelbraun und harzig; ein Zeichen dafür, dass tiefere und complicirtere Zersetzungen, wie sie stets durch Chlorchromsäure verursacht werden, vor sich gegangen sein müssen. Schliesslich gelang es

mir noch bei Anwendung von grösseren Mengen Eisessig als Lössungsmittel in der letzten alkoholischen Mutterlauge des Gemenges von Dichlor- und Trichlortoluchinon, wie es durch Oxydation von Dichlororthokresol mittelst Chromsäure in Eisessig entstanden war, wenige gelbe Nadeln von Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) zu isolieren.

Durch die Bildung des Monochlortoluchinons wird die Parastellung zur Hydroxylgruppe für das eine Atom Chlor bedingt, und danach kann von den 6 der Theorie nach möglichen Dichlororthokresolen:



nur eines der drei ersten Schemata für das entstandene Dichlororthokresol möglich erscheinen.

Monochlortoluchinon bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.), die unzersetzt sublimieren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. In kaltem Wasser sind sie etwas löslich, leichter in heissem. Sie lösen sich sehr gut in Alkohol und Aether. Von Natronlauge werden sie mit dunkelweinroter Farbe gelöst.

Monochlortoluhydrochinon.

Die Hydroverbindung dieses einfach gechlorten Chinons entsteht beim Uebergiessen desselben mit concentrierter, wässriger, schwefliger Säure. Die gelben Nadeln färben sich dadurch zuerst fast dunkelschwarz, bei längerem Stehen verliert sich diese Farbe aber, und lange, weisse Nadeln kommen zum Vorschein. Dieselben sublimieren unzersetzt und schmelzen bei 115° C. (uncorr.). Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig und lösen sich sehr leicht in heissem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether. Am Lichte färben sie sich dunkel. Am leichtesten und schnellsten erhält man die Hydroverbindung, wenn man 1 Gr. des Chinons in einer Röhre mit schwefliger Säure einschliesst und im Wasserbade zwei bis drei Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt muss mit Aether ausgezogen werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,1642 Gr. Substanz gaben:

0,3164 Gr. CO^2 = 0,0862 Gr. C. = 52,6 % C.

0,0612 Gr. H_2O = 0,0068 Gr. H = 4,2 % H.

II. Chlorbestimmung:

0,1143 Gr. Substanz gaben:

0,1014 Gr. Ag Cl = 0,0251 Gr. Cl. = 22,0% Cl.

Berechnet für Monochlortoluhydrochinon:

C^7 = 52,9 % C

H^7 = 4,4 % H

Cl = 22,4 % Cl

O_2 = 20,3 % O.

Dichlor- und Trichlor-Toluhydrochinon.

Bezüglich der Resultate bei der Destillation eines Gemenges von Dichlor- und Trichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen hatten sich in den Angaben von Borgmann (Lieb. Ann. 152, 248 und Jahresber. f. 1869, 459) und Southworth (Jahresber. f. 1873, 502) einerseits und von Riemann andrerseits Widersprüche gezeigt.

Borgmann und Southworth hatten durch Behandlung von käuflichem Kresol mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure ein Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon erhalten, deren Hydroverbindungen durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden sollten. Dichlortoluhydrochinon ginge nach diesen Angaben mit den Dämpfen über, während das dreifach gechlorte Product im Kolben zurück bleiben sollte.

Riemann hatte das Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon, wie die oben genannten dargestellt, das Trichlorproduct aber auch durch Oxydation von Dichlororthokresol mittelst Chromsäure in Eisessiglösung erhalten. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen fand nun Riemann, dass das Trichlortoluhydrochinon (Schmelzpunkt 211—212), welches er auf zweierlei Weise dargestellt hatte, mit Wasserdämpfen überging, während das Dichlorproduct (Schmelzpunkt 120) nicht flüchtig war.

Mir war es gelungen, ein Gemenge jener beiden Hydroverbindungen aus dem Chinon darzustellen, welches ich bei der Oxydation von Dichlororthokresol mit Chromsäure in Eisessiglösung

erhalten hatte. Bei der Destillation dieses Gemenges ging ein weisser Körper von unconstantem Schmelzpunkt (184—190 °) über. Eine Chlorbestimmung der Substanz, die durch mehrmalige Destillation im Dampfstrom gereinigt wurde, gab folgende Zahlen:

0,1582 Gr. Substanz
0,2586 Gr. Ag Cl = 0,0639 Gr. Cl = 40,4 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluhydrochinon = 36,7 % Cl
Berechnet für Trichlortoluhydrochinon = 46,8 % Cl.

Die Hydroverbindung, die aus dem Chinon, durch Oxydation von Dichlororthokresol mittelst Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt, gewonnen wurde, ist demnach ein Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluhydrochinon, das sich durch Destillation mit Wasserdämpfen nicht trennen lässt. Da es der Theorie nach nur ein am Benzolkern dreifach chloriertes Toluchinon giebt, so muss das Dichlortoluchinon, welches ich auf obige Weise dargestellt habe, verschieden sein von dem Dichlortoluchinon, welches aus Kresol mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten wird.

Die Hydroverbindung des Trichlortoluchinons, das aus dem Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon (Oxydation von Dichlororthokresol mit Chromsäure in Eisessig) isoliert worden war, gab bei der Destillation mit Wasserdämpfen im Dampfstrom übergehende, weisse, federartige Krystalle vom Schmelzpunkt 211—212 °C. (uncorr.), während im Destillationskolben nichts zurückblieb. Somit ist festgestellt, dass Trichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Um nun auch das Verhalten des Dichlortoluchinons, welches bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Kresol entsteht, bei der Destillation im Dampfstrome festzustellen, unterwarf ich Orthokresol in der vorgeschriebenen Weise jenen Agentien. Dabei entstand ein Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon, deren Hydroverbindungen bei der Destillation im Dampfstrome einen Körper vom Schmelzpunkt 211—212° C. (uncorr.) (Trichlortoluhydrochinon) übergehen liessen, während im Destillationskolben weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 120° C. (uncorr.) (Dichlortoluhydrochinon) zurückblieben. Dieses Dichlortoluhydrochinon ging also mit Wasserdämpfen nicht über, und es ist somit bewiesen, dass Riemanns Beobachtungen richtig und die Angaben von Southworth und Borgmann irrige sind.

II. Dichlormetakresol.

Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Claus, der mir eine Portion Metakresol zur Verfügung stellte, war es mir ermöglicht, die Chlorierungsversuche mit dieser chemisch reinen Verbindung vorzunehmen. Das Metakresol war dargestellt worden durch Erwärmen von Thymol und Phosphorsäureanhydrid und Verseifen des entstandenen Phosphorsäurekresolesters durch Kalilauge.

Das Chlorproduct wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, erhalten. Mit Wasserdämpfen liefert es weisse Krystalle, die nach mehrmaliger Destillation im Dampfstrome reine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 46° C. (uncorr.) bilden. Die

Schmelzpunkte der drei zweifach gechlorten Producte, welche aus den drei reinen Kresolen erhalten werden, verhalten sich also folgendermassen:

Dichlorparakresol 39° C. (uncorr.),
(Modification in Prismen 42° C. (uncorr.)
Dichlormetakresol 46° C. (uncorr.),
Dichlororthokresol 54° C. „

Dichlormetakresol ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem und sehr leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther, woraus es in hübschen büschelförmigen Nadeln krystallisiert. Es besitzt einen unangenehmen, stark anhaftenden Geruch. Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2569 Gr. Substanz ergaben:
0,4171 Gr. Ag Cl = 0,1032 Gr. Cl = 40,2% Cl.
Berechnet: 40,1 % Cl.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Da das Verhalten des Dichlorparakresols und Dichlororthokresols zu alkoholischem Ammoniak einen charakteristischen Unterschied der beiden Isomeren ergeben hatte, indem das Derivat vom Parakresol ein Ammoniumsalz bildet, während das vom Orthokresol unverändert bleibt, so war es von Interesse, das Verhalten des Dichlormetakresols in dieser Beziehung kennen zu lernen.

4 Gr. Dichlormetakresol wurden mit 3 Gr. alkoholischem Ammoniak in einer Röhre eingeschlossen und ca. 6—8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der kalten Röhre war kein

Druck bemerkbar. Es hatte sich in der Röhre eine helle Kystallmasse abgeschieden, über der eine dunkel gefärbte Flüssigkeit stand, die beim langsamen Verdunsten unverändertes Dichlormetakresol auskrystallisieren liess. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und hatte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 127° C. (uncorr). Das Dichlormetakresol war also umgewandelt, eine Probe des entstandenen Productes, mit Natronlauge übergossen, entwickelte Ammoniak; ein Zeichen dafür, dass sich das Ammoniumsalz gebildet hatte. Doch alle Versuche aus dem Rohproducte durch Umkrystallisieren etc. etc. ein reines Ammoniumsalz zu erhalten schlugen fehl. Man erhält durch alle Operationen immer Dichlormetakresol vom Schmelzpunkt 46° C. (uncorr.). Mithin ist letzteres wohl im Stande ein Ammoniumsalz zu bilden, dieses ist jedoch äusserst unbeständig und wird durch Wasser, Alkohol, Sublimation zersetzt, indem es Dichlormetakresol vom Schmelzpunkt 46° C. (uncorr.) regeneriert. Auf diese Weise bietet es auch ein Unterscheidungsmerkmal von seinen beiden Isomeren.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

30 Gr. Dichlormetakresol, gelöst in wenig Eisessig, wurden mit 24 Gr. Chromsäure in Eisessiglösung, die tropfenweise zugesetzt wurden, auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben erhitzt, bis die Flüssigkeit klar grün gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt, wodurch eine hellgelbe Masse gefällt wurde, die abgesaugt

und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Es gingen goldgelbe, glänzende Krystalle über, die sich in heissem Alkohol vollständig lösten, daraus aber zum Teile sofort ausfielen und zwar in schönen kleinen Blättchen. Die Analyse der zuerst ausgefallenen Krystalle ergab folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,1340 Gr. Substanz lieferten:

0,1977 Gr. CO_2 = 0,0539 Gr. C. = 40,2% C.

0,0250 Gr. H_2O = 0,0028 Gr. H = 2,09% H.

0,1173 Gr. Substanz lieferten:

0,1760 Gr. CO_2 = 0,0480 Gr. C. = 40,9% C.

0,0238 Gr. H_2O = 0,0026 Gr. H = 2,2% H.

II. Chlorbestimmung:

0,2584 Gr. Substanz gaben:

0,4286 Gr. Ag Cl = 0,1058 Gr. Cl = 41,02% Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon:

43,97 % C.

2,09 % H.

37,17 % Cl.

Berechnet für Trichlortoluchinon:

37,25 % C.

1,33 % H.

47,22 % Cl.

Es geht aus dieser Analyse hervor, dass auch hier ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon entstanden ist, in welchem jedoch das Dichlorproduct bedeutend vorherrscht, und aus welchem bis jetzt weder reines Dichlor- noch reines Trichlortoluchinon gewonnen werden konnte.

Bei dieser Oxydation ist der Verlauf der Reaction jedenfalls ein viel glatterer als bei der entsprechenden Umsetzung des Dichlororthokresols. Denn die Ausbeute an Chinon ist eine verhältnissmässig gute, und die aus der grünen Oxydationsflüssigkeit durch viel Wasser gefällte Masse ist hellgelb und nicht verharzt. Die Bildung der geringen Menge des Triderivates wird wohl auch hier durch Chlorchromsäure veranlasst worden sein. Es war zu hoffen, dass die Oxydation mit dem Chromsäuregemisch uns auch in diesem Falle näheren Aufschluss über den Gang der Reaction geben würde.

Das Gemenge der Hydroverbindungen, die beim Uebergiessen des Chinons mit schwefliger Säure nach einiger Zeit entstehen, bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 174° C. (uncorr.), die unzersetzt sublimieren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind; in kaltem Wasser sind sie etwas, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leichter löslich.

Oxydation mit Chromsäuregemisch.

20 Gr. Dichlormetakresol wurden mit 24 Gr. doppeltchromsaurem Kalium und 33 Gr. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8, die durch sehr viel Wasser verdünnt war, auf dem Luftbade erhitzt, bis die Flüssigkeit klar grün gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die auf dem Filter zurückgebliebene Krystallmasse der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es gingen gelbe, glänzende Blättchen über, die sich in heissem Alkohol sehr leicht lösten und daraus wieder in

schönen Blättchen krystallisierten, die den Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.) hatten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,1622 Gr. Substanz gaben:

0,2706 Gr. CO_2 = 0,0738 Gr. C. = 43,8 % C.

0,0356 Gr. H_2O = 0,0039 Gr. H. = 2,3 % H.

0,2859 Gr. Substanz gaben:

0,4605 Gr. CO_2 = 0,1256 Gr. C. = 43,9 % C.

0,0610 Gr. H_2O = 0,0067 Gr. H = 2,3 % H.

II. Chlorbestimmung:

0,1850 Gr. Substanz gaben:

0,2756 Gr. Ag Cl = 0,0682 Gr. Cl = 36,8 % Cl.

0,1173 Gr. Substanz gaben:

0,1741 Gr. Ag Cl = 0,0431 Gr. Cl = 37,7 % Cl.

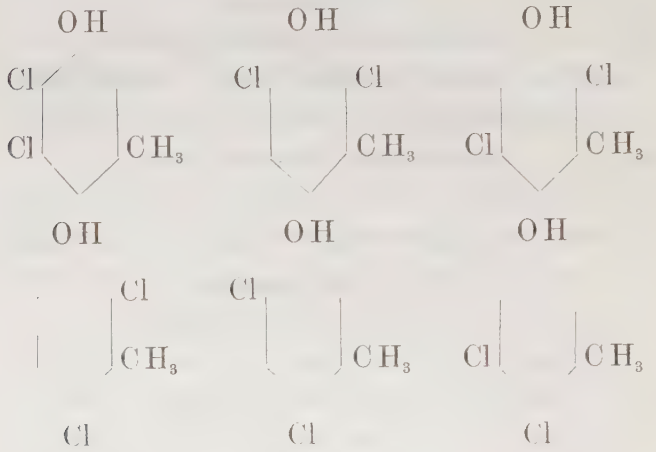
Diese Zahlen stimmen auf die Formel von Dichlortoluchinon, für das die Berechnung ergiebt:

43,97 % C.
37,17 % Cl.
2,09 % H.

Das aus dem Dichlormetakresol erhaltene Dichlortoluchinon bildet gelbe, glänzende Blättchen, die nach dem Schmelzen (bei 103° C. uncorr.) unzersetzt sublimieren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Es ist etwas löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und sehr leicht in heissem Alkohol und Aether. In Natronlauge wird es mit weinrother Farbe gelöst.

Dass aus dem Dichlorid des Metakresols ein Dichlortoluchinon direct entsteht, weist darauf hin, dass im Dichlormetakresol die Parastellung gegen-

über der Hydroxylgruppe frei sein muss. Somit können von den sechs der Theorie nach möglichen Isomeriefällen:



für das von uns erhaltene Dichlormetakresol nur die den drei ersten entsprechenden Schemata in Betracht kommen.

Aus dem Umstande, dass bei der Chinonbildung kein Chlor frei gemacht wird, erklärt sich auch die Thatsache, dass nur so geringe Mengen von Trichlortoluchinon bei der Oxydation von Dichlormetakresol mit Chromsäure in Eisessiglösung entstehen. Die Bildung der Clorchromsäure kann hier nicht so leicht vor sich gehen, wie bei der entsprechenden Oxydation des Dichlororthokresols, bei der ja direct aus je einem Molekül je ein Atom Chlor in statu nascendi Gelegenheit hat, sich mit Chromsäure zu verbinden. Bei der Oxydation des Dichlormetakresols kann sich Chlorchromsäure nur aus der geringen Menge Chlor bilden, die durch die vollständige Verbrennung einer geringen Menge von Dichlor-

toluchinon frei wird: Eine unmittelbare Folge davon ist die gute Ausbeute an Chinon bei der betreffenden Oxydation.

Dichlortoluhydrochinon.

Die Hydroverbindung des Dichlortoluchinons entsteht bereits beim Uebergiessen desselben mit einer concentrierten Lösung von schwefliger Säure in Wasser: Am zweckmässigsten stellt man sie dar, indem man je 1 Gr. in einer Röhre mit schwefliger Säure einschliesst, 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt und den Röhreninhalt nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt.

Das Dichlortoluhydrochinon bildet lange, weisse Nadeln von Schmelzpunkt 171°C. (uncorr.); sie sublimieren und sind mit Wasserdämpfen schwer überzutreiben. Sie lösen sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1469 Gr. Substanz gaben:
0,2158 Gr. Ag Cl = 0,0533 Gr. Cl = 36,2 % Cl.
Berechnet: 36,7 % Cl.

In der Litteratur findet man über gechlorte Chinonderivate, die vom Metakresol derivieren, nur eine Angabe: Ein Dichlortoluchinon und seine Hydroverbindung ist von Soutworth (Liebigs Ann. 168, 267) dargestellt worden. Er ging von Metakresol aus, das aus Thymol und Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden war, und welches er mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure behandelte. Durch

Destillation mit Wasserdämpfen erhielt er gelbe Krystallblättchen, die sich am Lichte bald bräunen, wenig über 100° C. (uncorr.) sublimieren und keinen Schmelzpunkt zeigen sollen. Die Hydroverbindung, durch Reduction mit schwefliger Säure dargestellt, bildete lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 167—169° C. (uncorr.).

Alle diese Eigenschaften unterscheiden diese beiden Verbindungen wesentlich von denjenigen, die ich aus Dichlormetakresol durch Oxydation erhalten habe; eine Thatsache, die auch bei den analogen Verbindungen, aus Dichlororthokresol gewonnen, constatiert worden ist.

Southworth hebt ferner hervor, dass es ihm trotz vieler Versuche nicht gelungen sei, ein höheres Chlorproduct bei der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure aus dem Metakresol zu erhalten. Bei der Oxydation des Dichlormetakresols mit Chromsäure in Eisessiglösung gelingt es, wie oben beschrieben, leicht, ein Trichlortoluchinon zu erhalten.

Nach Allem diesem sind die drei isomeren Chlorkresole, und dadurch die drei Kresole, durch ihre Oxydationsproducte scharf unterschieden.

Dichlorparakresol giebt die von Riemann dargestellte Dichlorparaoxybenzoësäure.

Dichlororthokresol giebt mit dem Chromsäuregemisch Monochlortoluchinon vom Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.), und Dichlormetakresol giebt dabei Dichlortoluchinon vom Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.). Ferner zeigen sich auffallende äusserliche Unter-

schiede bei der Oxydation der Dichlorproducte des Ortho- und Metakresols mittelst Chromsäure in Eisessiglösung: Ist die Ausbeute an Chinon dabei gering und die durch viel Wasser aus der grünen Oxydationsflüssigkeit gefällte Masse dunkelbraun und verharzt, so weist dies auf Dichlororthokresol hin; ist dagegen die Ausbeute an Chinon gut, die aus der grünen Oxydationsflüssigkeit gefällte Masse hellgelb, so wird das oxydierte Chlorproduct sich vom Metakresol herleiten.

Auf diese Weise hat man scharfe Reactionen um zu erkennen, welche Isomeren in den im Handel vorkommenden Kresolen überhaupt, und welche in vorwiegender Menge vorhanden sind. Thatsächlich ist mir dies mit einigen Kresolen: nämlich einem Kresol, das aus der Fabrik von Schuchardt bezogen wurde, dem Kresol aus Toluidin und dem Kresol aus Theeröl (beide von Kahlbaum bezogen), gelungen. Doch muss ich bemerken, dass ich mich auf den Nachweis von Ortho- und Metakresol beschränkt habe, und die Anwesenheit von Parakresol, dessen Oxydationsproduct sich in der durch viel Wasser ausgefällten grünen Oxydationsflüssigkeit befindet, vollständig ignorierte.

I. Kresol

aus der Schuchardt'schen Fabrik bezogen.

Die Chlorierung des Kresoles wurde in der bereits früher beschriebenen Weise vorgenommen. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen lieferte das Chlorierungsproduct die bekannten weissen Krystalle. Da ich über 500 Gr. Chlorproduct verfügen konnte,

unterwarf ich die ganze Menge der mehrmaligen Destillation mit Wasserdämpfen, wobei fractionsweise aufgefangen wurde. Dabei war das erste Uebergangsproduct ein Körper vom Schmelzpunkt 48° C. (uncorr.), während als letztes weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 34—37° C. (uncorr.) übergingen. Dazwischen lagen Gemenge von unconstantem Schmelzpunkt (39—42° C. (uncorr.)).

Man könnte nun annehmen, dass das erste Product mit hohem Schmelzpunkte fast rein von Dichlorparakresol sein, dagegen das letzte mit dem niedrigen Schmelzpunkte beinahe nur aus Dichlorparakresol bestehen möchte. Die Oxydation musste uns darüber Aufschluss verschaffen. War die Annahme richtig, so dürfte das Chlorproduct vom Schmelzpunkt 35—37° C. (uncorr.) bei der Oxydation nur Spuren eines Chinons, dagegen hauptsächlich Dichlorparaoxybenzoësäure geben, während bei dem Chlorproducte mit hohem Schmelzpuncte das umgekehrte der Fall sein müsste.

Der ausgeführte Versuch lehrte jedoch, dass man aus beiden Producten unter ein und denselben Reactionsbedingungen fast die gleiche Menge Chinon erhält: Ein Umstand, der deutlich zeigt, dass auch das Chlorproduct vom Schmelzpunkt 35—37° C. (uncorr.) sich entweder vom Orthokresol oder vom Metakresol ableitet und nur durch geringe Beimengungen von Dichlorparakresol zum so zeitigen Schmelzen gebracht wird.

40° Gr. dieses rohen Dichlorkresols wurden mit 32 Gr. Chromsäure, beide in Eisessig gelöst, tropfen-

weise vereinigt. Darauf wurde ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, bis die Flüssigkeit klar dunkelgrün gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde viel Wasser zugesetzt, wodurch eine hellgelbe Masse ausgefällt wurde, die durch einen Leinwandkonus abgesaugt wurde. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen lieferte die so erhaltene Substanz gelbe, glänzende Krystallblättchen, die sich sehr leicht in heissem Alkohol lösten, aber zum Theile sofort wieder ausfielen. Der Schmelzpunkt der in heissem Alkohol unlöslichen Substanz war unconstant bei 135 - 150° C. (uncorr.), während die langsam aus Alkohol auskrystallisierten Blättchen einen Schmelzpunkt von 116—120° C. (uncorr.) hatten.

Eine Analyse des Chinons vom Schmelzpunkt 135—150° C. (uncorr.) gab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,2544 Gr. Substanz gaben:

0,4828 Gr CO_2 = 0,1045 Gr. C = 41,2 % C.

0,0344 Gr. = 0,0039 Gr. H = 1,5 % H.

Berechnet für Dichlortoluchinon:

43,97 % C.

37,17 % Cl.

2,09 % H.

Berechnet für Trichlortoluchin:

37,25 % C.

47,22 % Cl.

1,33 % H.

Dieser Theil des Oxydationsproductes ist demnach ein Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinonen.

Das Chinon, welches langsam aus Alkohol auskrystallisierte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Verbrennung:
0,2385 Gr. Substanz gaben:
0,3808 Gr. CO_2 = 0,1038 Gr. C = 43,5 % C.
0,0358 Gr. H_2O = 0,0042 = 1,9 % H.

II. Chlorbestimmung:
0,1989 Gr. Substanz gaben:
0,3049 gr. Ag Cl. = 0,0754 Gr. Cl = 37,9 % Cl.

Diese Zusammensetzung entspricht fast genau der des Dichlortoluchinons: Auf eine geringe Verunreinigung mit dem Triproduct weisen die zu viel gefundenen 0,8% Cl. und die zu wenig erhaltenen 0,4% C. hin. Es gelang trotz vieler Versuche nicht, weder durch fractionierte Sublimation, noch durch Krystallisation, diese Beimengung fortzuschaffen und reines Dichlortoluchinon darzustellen; ebenso wenig konnte man aus dem Gemenge vom Schmelzpunkt 135—140° C. (uncorr.) reines Trichlortoluchinon isolieren.

Die Hydroverbindung des Gemenges entsteht wieder leicht durch einfaches Uebergiessen des Chinons mit schwefliger Säure. Sie bildet lange weisse Nadeln, die sublimieren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie lösen sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether: Der Schmelzpunkt variirte zwischen 171—180° C. (uncorr.).

Das Entstehen dieses Dichlortoluchinon, vermengt mit etwas von dem dreifach gechlorten Toluchinon, die hellgelbe Farbe der Masse, die aus

der Oxydationsflüssigkeit durch Zusatz von Wasser gefällt wird, die überaus gute Ausbeute an Chinon und schliesslich die Eigenschaften der Hydroverbindung weisen darauf hin, dass in dem hier in Betracht kommenden Kresole **Metakresol** in **vorwiegender Menge** vorhanden ist.

Um dieser Schlussfolgerung noch eine weitere Stütze zu geben, wurde auch noch die Oxydation mit Chromsäuregemisch ausgeführt, bei der nach dem oben Gesagten nur Dichlortoluchinon entstehen musste.

40 Gr. Dichlorkresol wurden mit 48 Gr. doppelt chromsaurem Kalium vermischt und mit vielem Wasser, dem 67 Gr. Schwefelsäure v. spec. Gewicht 1,8 zugesetzt waren, übergossen. Die ganze Masse wurde zwei bis drei Stunden lang auf dem Luftbade mit kleiner Flamme in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, erhitzt. Die ganze Operation muss vorsichtig geleitet werden, da sich auch hier sonst sehr viel von jenem verunreinigenden, schmierigen, braunen Oele und wenig Chinon bildet. Die klare, dunkelgrüne Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten abfiltriert, und die zurückgebliebene gelbe Krystallmasse der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei ging ein Chinon über, das nach mehrmaliger Destillation im Dampfstrome bei ca. 100° schmolz. In heissem Alkohol löste sich die ganze Krystallmasse sehr leicht. Die bei langsamem Verdunsten zuerst ausfallenden Blättchen hatten nach der Sublimation einen Schmelzpunkt von

103° C. (uncorr.), der mit dem des reinen Dichlortoluchinon, aus Dichlormetakresol durch Oxydation mit dem Chromsäuregemisch dargestellt, vollständig übereinstimmt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,2121 Gr. Substanz gaben:

0,3405 Gr. CO_2 = 0,0928 Gr. C. = 43,7 % C.

0,0442 Gr. H_2O = 0,0049 Gr. H = 2,3 % H.

II. Chlorbestimmung:

0,4692 Gr. Substanz gaben:

0,7029 Gr. Ag Cl = 0,1739 Gr. Cl = 37,06 % Cl.

0,2017 Gr. Substanz gaben:

0,3015 Gr. Ag Cl = 0,0746 Gr. Cl = 37,0 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon:

43,97 % C.

2,09 % H.

37,17 % Cl.

Es ist also wirklich reines Dichlortoluchinon entstanden, und damit die Anwesenheit von Metakresol als Hauptbestandtheil im verarbeiteten Kresol zur Evidenz erwiesen.

Die langsam aus Alkohol krystallisierten Blättchen schmelzen bei ca. 97° C. (uncorr.): Eine mit ihnen ausgeführte Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,4071 Gr. Substanz gaben:

0,5700 Gr. Ag Cl = 0,1410 Gr. Cl. = 34,6 % Cl.

0,4310 Gr. Substanz gaben:

0,6060 Gr. Ag Cl = 0,1499 Gr. Cl = 34,8 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon: 37,17 % Cl.

„ „ Monochlortoluchinon: 22,68 % Cl.

Diese Zahlen und der Schmelzpunkt von 97° C. (uncorr.) weisen darauf hin, dass die in Alkohol leichter lösliche Krystallisationsfraction ein Gemenge von Dichlortoluchinon, mit wenig Monochlortoluchinon ist: Die Bildung des letzteren ist aber nur dann möglich, wenn Dichlororthokresol vorhanden ist; folglich muss in dem hier in Betracht kommenden Kresole auch Orthokresol vorhanden sein.

Die Hydroverbindung des schneller auskrystallisierenden Chinons entstand direct beim Uebergiessen desselben mit schwefliger Säure. Sie bildete lange, weisse Nadeln, die sehr gut sublimieren, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind, sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasssr und sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° C. (uncorr.) Alle diese Eigenschaften identificieren sie vollständig mit Dichlortoluhydrochinon, dargestellt aus dem Dichlortoluchinon des reinen Metakresols.

Das Kresol aus der Schuchardt'schen Fabrik besteht demnach hauptsächlich aus Metakresol, dem etwas Orthokresol beigemischt ist. Jedenfalls wird auch Parakresol darin sein, durch das der niedrige Schmelzpunkt (35 — 37° C. uncorr.) des entstandenen Chlorproductes höchst wahrscheinlich verursacht sein wird.

II. Kresol aus Theeröl

(bezogen von Kahlbaum).

Dieses Kresol leistet der Einwirkung des Chlors den stärksten Widerstand: Während die reinen Isomeren und die anderen käuflichen Kresole

unter gleichen Versuchsbedingungen in fünf bis sechs Stunden chloriert sind, zeigte sich nach achtstündiger Einwirkung eines starken Stromes von Chlorgas auf 100 Gr. Kresol bei der Destillation mit Wasserdämpfen als erstes Uebergangsproduct noch unverändertes Oel. Es scheint dies daher zu kommen, dass das aus Steinkohlentheer gewonnene, käufliche Kresol noch verschiedene andere Beimengungen, vielleicht höhere Homologe des Phenols enthält, die sehr schwierig zu chlorieren sind.

Das entstandene Dichlorkresol zeigte bei der fractionierten Destillation im Dampfstrome als erstes Uebergangsproduct weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 47—48° C. (uncorr.), und als letztes einen Körper vom Schmelzpunkt 35—37° C. (uncorr.). Es verhält sich also in dieser Beziehung sehr ähnlich dem Chlorproduct, das aus dem Kresol von Schuchardt dargestellt worden war.

Zu 40 Gr. des Chlorierungsproductes in wenig Eisessig gelöst, wurden tropfenweise 32 Gr. Chromsäure in Eisessiglösung zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde ca. 2—3 Stunden auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erwärmt; nach dem Erkalten wurde die klare, grüne Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt. Dadurch wurde eine helle, gelbe Masse ausgefällt, die abfiltriert wurde und mit Wasserdämpfen überdestilliert wurde. Es gingen gelbe Krystallblättchen über, die sich in heissem Alkohol ziemlich gut lösten, daraus aber zum grösseren Theile sofort ausfielen. Der Schmelzpunkt der in Alkohol schwer löslichen Krystalle war unconstant bei 137—150° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1972 Gr. Substanz gaben:
0,3327 Gr. Ag Cl = 0,0823 Gr. Cl. = 40,7 % Cl.

0,3146 Gr. Substanz gaben:
0,5176 Gr. Ag Cl = 0,1280 Gr. Cl = 40,6 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon: 37,17 % Cl.
Berechnet für Trichlortoluchinon: 47,22 % Cl.

Es war also auch hier ein Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon entstanden; doch gelang es nicht, aus der in Alkohol löslichen Krystallisationsfraction annähernd reines Dichlortoluchinon darzustellen. Der Schmelzpunkt sank bei keiner Fraction unter 130° C. (uncorr.). Es unterscheidet sich so von dem Chlorproduct aus dem Kresol von Schuchardt. Nichts desto weniger scheint es aber doch zum grösseren Teile aus Metakresol zu bestehen, denn die Ausbeute an Chinon war recht gut, die aus der grünen Oxydationsflüssigkeit direct gefällte Masse war hellgelb. Auch sprechen für die Anwesenheit von Metakresol die Eigenschaften der Hydroverbindung: Diese entsteht aus dem Chinon durch Uebergiessen desselben mit schwefliger Säure. Sie bildet lange, weisse Nadeln, die sublimieren und mit Wasserdämpfen übergehen. Etwas löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, lösen sie sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt lag unconstant bei 169—172° C. (uncorr.). Die Hydroverbindung ist also zum grössten Theile Dichlortoluhydrochinon, identisch mit dem aus Metakresol und dem aus Kresol von Schuchardt dargestellten Producte.

Die Oxydation mit dem Chromsäuregemisch

hat die erwartete weitere Bestätigung dieser Zusammensetzung verschafft.

---

30 Gr. Dichlorkresol wurden mit 37 Gr. doppelt chromsaurem Kalium und 50 Gr. Schwefelsäure von spec. Gewicht 1,8, verdünnt mit sehr viel Wasser, vorsichtig auf dem Luftbade erhitzt, bis die Flüssigkeit klar grün gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, und der Filterrückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die dadurch gewonnenen gelben Krystalle hatten den Schmelzpunkt 116° C. (uncorr.). Sie lösten sich sehr leicht in heissem Alkohol, woraus sie in gelben Blättchen krystallisierten, die nun den Schmelzpunkt 114—116° C. (uncorr.) ergaben. Die am leichtesten in Alkohol lösliche Krystallisationsfraction gab nach vielem Umkrystallisieren und Sublimieren endlich ein Product, das bei 103—104° C. (uncorr.) schmolz, dem Schmelzpunkt des Dichlortoluchinons, gewonnen aus Dichlormetakresol mit dem Chromsäuregemisch.

Die Analyse dieses so gereinigten Productes gab denn auch folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,1152 Gr. Substanz lieferten:

0,1849 Gr. CO_2 = 0,0504 Gr. C. = 43,7 % C.

0,0248 Gr. H_2O = 0,0027 Gr. = = 2,3 % H.

II. Chlorbestimmung:

0,1320 Gr. Substanz gaben:

0,1980 Gr. Ag Cl = 0,0489 37,0 % Cl.

Berechnet für Dichlortoluchinon:

43,97 % C.

37,17 % C.

2,07 % H.

Durch diese Bildung des Dichlortoluchinons vom Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.) ist die Anwesenheit von Metakresol im Kresol aus Theeröl vollständig erwiesen.

Wovon die Verunreinigungen des so gewonnenen Dichlortoluchinon herrühren, ist mir aus Mangel an Material nicht gelungen festzustellen: Es sind mir nämlich verschiedene Oxydationsversuche mittelst Chromsäuregemisch dadurch verunglückt, dass sich in bedeutender Menge jenes dunkelbraune, schmierige Oel bildete, welches merkwürdigerweise sich stets bei dieser Reaction in mehr oder weniger grosser Quantität zeigte; die Ausbeute von Chinon wurde dadurch auf ein Minimum beschränkt.

Die Hydroverbindung des Chinons vom Schmelzpunkt 103—104° C. (uncorr.) entstand beim Uebergiessen des letzteren mit schwefliger Säure. Durch Sublimation lieferte sie lange, weisse Nadeln, die mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser, leichter in heissem und sehr leicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° C. (uncorr.), und somit ist die Identität dieses Dichlortoluhydrochinons mit dem aus Metakresol gewonnenen vollständig erwiesen.

Es ist also auch im Kresol aus Theeröl Metakresol in vorwiegender Menge vorhanden. Die Anwesenheit von Orthokresol liess sich leider nicht constatieren, da von der in Alkohol leicht löslichen Krystallisationsfraction des Chinons nur eine für die Analyse ungenügende Menge erhalten werden konnte.

III. Kresol aus Toluidin

(aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen).

Das aus dem rohen Toluol des Steinkohlentheers gewonnene Toluidin enthält vorwiegend Para- und Orthotoluidin. Ersteres wird zum grössten Teile von letzterem durch Ausfrieren krystallinisch ausgeschieden, so dass in dem käuflichen Toluidin sich vorherrschend Orthotoluidin findet und daneben etwas Paratoluidin. Wird nun aus diesem rohen Toluidin das gewöhnliche Kresol über die Diazoverbindung dargestellt, so wird dies natürlich auch in vorwiegender Menge Orthokresol enthalten: Eine Thatsache, die nach unsern Erfahrungen durch die Oxydationsproducte des Chlorderivates bestätigt werden muss.

Das Dichlorkresol, dargestellt durch Chlorieren des Kresols, eines dunkelbraunen, schweren Oeles, gab bei fractionierter Destillation mit Wasserdämpfen als erstes Uebergangsproduct weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 51—52 und als letztes solche vom Schmelzpunkt 35—37° C. (uncorr.).

---

20 Gr. des rohen Oxydationsproductes wurden in der bekannten Weise mit 16 Gr. Chromsäure in Eisessiglösung behandelt. Die klare grüne Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt. Die dadurch gefällte dunkelbraune, harzige Masse wurde mit Wasserdämpfen überdestilliert. Es gingen gelbe, glänzende Krystalle über, die nur sehr wenig in heissem Alkohol löslich waren. Die darin fast unlösliche Fraction wurde durch wiederholte Destillation im Dampfstrome gereinigt. Sie zeigte keinen Schmelz-

punkt, sondern zersetzte sich bei ca. 220—230° C. (uncorr.) Zur Analyse gebracht, ergab sie folgendes Resultat:

Chlorbestimmung:

0,2301 Gr. Substanz gaben:

0,4409 Gr. AgCl = 0,1090 Gr. Cl = 47,4 % Cl.

Berechnet für Trichlortoluchinon = 47,2 %.

Mithin hatte sich, analog dem Oxydationsproducte des Dichlororthokresols, hier der Hauptsache nach Trichlortoluchinon gebildet.

Die Hydroverbindung, dargestellt durch Uebergiessen des Chinons mit schwefliger Säure, zeigte gleichfalls die charakteristischen Eigenschaften des Trichlortoluhydrochinons und schmolz bei 210—212° C. (uncorr.) Sie bildete lange, weisse Nadeln, die sich am Lichte bald bräunen, sublimieren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind: In kaltem Wasser nur etwas löslich, löste sie sich gut in heissem und in Alkohol und Aether.

Ausserdem verriet schon die schlechte Ausbeute an Chinon, wie auch die dunkelbraune Farbe der aus der grünen Oxydationsflüssigkeit gefällten Masse, dass der Verlauf der Reaction derselbe war, wie er für das Dichlororthokresol so charakteristisch ist.

Endlich wurden 30 Gr. dieses Dichlorkresols mit 37 Gr. doppelt chromsaurem Kalium und 50 Gr. Schwefelsäure von spec. Gew. 1,8, die durch sehr viel Wasser verdünnt war, auf dem Luftbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit klar grün gefärbt war. Nach dem Erkalten hatten sich im Halse des

Kolbens und im Kühlrohr lange gelbe Nadeln angesetzt. Die Flüssigkeit wurde filtriert und der Rückstand auf dem Filter der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es gingen gelbe Krystalle über, die sich sehr gut in heissem Alkohol lösten und daraus in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) krystallisierten. Es konnte keine Spur eines Chinons von höherem Schmelzpunkte durch fractionierte Krystallisation erhalten werden.

Die Hydroverbindung entsteht beim Uebergiessen des Chinons mit schwefliger Säure, sie bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.).

Alle diese Eigenschaften des Chinons beweisen, dass es das Monochlortoluchinon ist, wie es sich aus chemisch reinem Dichlororthokresol durch das Chromsäuregemisch gebildet hatte. Die Bildung dieses Chinons stellt fest, dass das Kresol aus Toluidin, wie wir es vorausgesehen haben, wirklich fast reines Orthokresol ist, das ganz frei von Metakresol ist, denn sonst hätten sich durch die Oxydation mit dem Chromsäuregemisch auch Blättchem vom Schmelzpunkt 103° C. (uncorr.) (Dichlortoluchinon) bilden müssen.

Dichlorparakresol.

Das Ziel, welches ich am Beginne meiner Arbeit verfolgte, wurde im Verlaufe derselben in gewisser Rücksicht ein anderes. Die interessanten Oxydationen durch das Chromsäuregemisch veranlassten mich längere Zeit dabei zu verweilen,

und liessen mich die Oxydationsversuche des Dichlorparakresols zu Dichlorparaoxybenzoësäure, die ich ursprünglich in grösserer Menge darzustellen beabsichtigte, aufgeben. Aber es gelang mir bei der Gewinnung des Dichlorparakresols eine neue Eigenschaft desselben festzustellen. Riemann hatte beobachtet, dass das Dichlorparakresol aus Petroleumäther in zwei verschiedenen Modificationen mit verschiedenen Schmelzpunkten erhalten werden kann. Aus heisser concentrierter Lösung erhielt er Nadeln vom Schmelzpunkt 39° C. (uncorr.), während sich beim langsamen Verdunsten von verdünnten Lösungen grosse durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 42°C. (uncorr.) abscheiden.

Ich habe nun gefunden, dass das Chlorproduct bereits beim ersten Ueberdestillieren mit Wasserdämpfen grösstenteils in der letzten Modification (Prismen) erstarrt.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. AD. CLAUS ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Untersuchungen mit stets gleicher Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit erteilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Mai 1884.

Hugo Schweitzer.